

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-161046

⑬ Int. Cl. 5

B 01 J 13/00
A 61 L 27/00
C 08 L 29/04

識別記号

府内整理番号
E 6345-4G
D 6971-4C
F 6971-4C
LGS B 6904-4J
LGU C 6904-4J
LGW A 6904-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月11日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高含水高分子ブレンドヒドロゲルおよびその製造方法

⑯ 特願 平1-301424

⑯ 出願 平1(1989)11月20日

⑰ 発明者 奈倉 正宣	長野県上田市大字築地744番地5
⑰ 発明者 高原 和明	東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号 テルモ株式会社内
⑰ 発明者 石川 博	長野県上田市緑が丘2丁目10番16号
⑰ 発明者 賀川 弘海	長野県上田市常磐城1丁目5番10号
⑰ 発明者 西村 弘	長野県上田市国分1丁目3番72号 山好ハイツ203号
⑰ 出願人 テルモ株式会社	東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号
⑰ 出願人 奈倉 正宣	長野県上田市大字築地744番地5
⑰ 代理人 弁理士 八田 幹雄	

明細書

1. 発明の名称

高含水高分子ブレンドヒドロゲル
およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 500~4,000の重合度および90%以上のケン化度を有する $\text{+CH}_2-\text{CH+}$ の繰り返し

し単位を主として有するポリビニルアルコールと、
その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、
水蒸気の存在下に1.2~5.0気圧の圧力で105~150℃の温度で加熱加圧することを特徴とする
強韧なゴム状を呈する高含水高分子ブレンドヒドロゲル。

(2) 該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との重量比が85:15~60:40である請求項1に記載の高含水高分子ブレンドヒドロゲル。

(3) 500~4,000の重合度および90%以上のケン化度を有する $\text{+CH}_2-\text{CH+}$ の繰り返し



し単位を主として有するポリビニルアルコールと、
その他の水溶性高分子とを水と混合して高濃度混合水溶液を生成し、ついで該高濃度水溶液を水蒸気の存在下に1.2~5.0気圧の圧力で105~150℃の温度で加熱加圧することを特徴とする強韧なゴム状を呈する高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法。

(4) 該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との重量比が85:15~60:40である請求項3に記載の高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法。

(5) 該他の水溶性高分子の重量平均分子量が1,000~300,000である請求項3または4に記載の高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法。

(6) 該他の水溶性高分子がポリエチレングリコールまたはポリアミノ酸またはその塩である請求項3から5のいずれかに記載の高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高含水高分子ブレンドヒドロゲルおよびその製造方法に関するものである。詳しく述べると、高分子をブレンドすることによる強靭な高含水ゴム状ヒドロゲルおよびその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、ポリビニルアルコールの高濃度水溶液を繰り返し凍結および解凍することにより強靭な高含水ヒドロゲルが製造可能であることは知られている(特開昭57-130, 543号)。この強靭なヒドロゲル形成の原因は、主に凍結および解凍を繰り返すことにより、ポリビニルアルコール分子間の水分子が結合水に変化し、これがヒドロゲル中の架橋点の役割をはたしていることも知られている。この種の強靭な高含水ヒドロゲルは、広範囲な生体材料としての用途に供されつつある。

また、ポリビニルアルコール水溶液にその他の水溶性高分子を大気圧下で、かつ100℃以下の温度で混合することによりゲルが形成されること

も知られている[高分子化学第17巻第273~278(1960年)]。しかしながら、このようにして製造されたゲルを固体材料として利用する試みは、全くなされていない。その理由は、高分子ブレンド繊維を製造することを目的とする中でゲルが生成し、このゲルは繊維の紡糸液にとつては、形成されない方が良いものと考えられたためと思われる。

(発明が解決しようとする課題)

このようにして生成したゲルの多くが強靭なゴム状高含水ヒドロゲルではないという理由は、ポリビニルアルコールの水酸基と、その他の水溶性高分子の極性基またはイオンとの間の相互作用により高分子間コンプレックスが形成されはするが、その相互作用力は未だ弱く、かつ含有された水の大半は自由水や束縛水であるため高分子との結合は弱く、したがって、高分子間にこのような水が存在しても高分子間に架橋構造を形成することができないためと考えられる。

本発明者らは、このような従来むしろ省みられ

ていなかった水溶性高分子間ブレンドゲルを有用な固体材料、特に強靭なゴム状高含水ブレンドヒドロゲルとして使用ならしめるために、ブレンドされた高分子間の接近を容易にし、強固な高分子コンプレックスを形成させ、かつ含まれている水の多くを高分子との結合の強い結合水とすることにより強靭なゴム状高含水ブレンドヒドロゲルおよびその製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

これらの諸目的は、500~4,000の重合度および90%以上のケン化度を有する

$\text{+CH}_2-\text{CH+}$ の繰り返し単位を主として有す
 $\begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$

るポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の存在下に1.2~5.0気圧の圧力で105~150℃の温度に保持することにより得られる強靭なゴム状を呈する高含水高分子ブレンドヒドロゲルにより達成される。

本発明はまた、該ポリビニルアルコールと該他

の水溶性高分子との重量比が85:15~60:40である高含水高分子ブレンドヒドロゲルである。これらの諸目的は、500~4,000の重合度および90%以上のケン化度を有する

$\begin{array}{c} \text{+CH}_2-\text{CH+} \end{array}$ の繰り返し単位を主として有す
 $\begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array}$

るポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子とを水と混合して高濃度混合水溶液を生成し、ついで該高濃度水溶液を水蒸気の存在下に1.2~5.0気圧の圧力で105~150℃の温度で加熱加圧することを特徴とする強靭なゴム状を呈する高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法によっても達成される。本発明はまた、該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との重量比が85:15~60:40である高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法である。本発明はさらに、該他の水溶性高分子の重量平均分子量が1,000~300,000である高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法である。本発明はまた、該他の水溶性高分子がポリエチレングリコールま

これはポリアミノ酸またはその塩である高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造方法である。

(作用)

本発明で使用されてるポリビニルアルコールは、重合度が500~4,000、好ましくは1,000~2,000、最も好ましくは1,300~1,700であり、またケン化度が90%以上、好ましくは95%以上であり、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$

の繰り返し単位を主として有してなるものである。

このポリビニルアルコールに混合される他の水溶性高分子としては、例えばポリエチレングリコール、ポリアクリル酸またはその塩、アクリル酸-アクリルアミド共重合体またはその塩、ポリアクリルアミド、ポリグルタミン酸塩等のポリアミノ酸塩、アルギン酸塩、ベクチン酸、カルボキシメチルセルロース等の天然または半合成のカルボン酸塩、ポリビニルピロリドン等がある。これらの水溶性高分子は、重量平均分子量が1,000~300,000、好ましくは2,000~20

2~5.0気圧、好ましくは1.5~3.7気圧、かつ105~150℃、好ましくは110~140℃の温度で30~120分、好ましくは45~90分間加熱加圧して行なわれる。

本発明においてオートクレーブを用いる理由、すなわち水蒸気の存在下に加圧加熱する理由は、高濃度ポリビニルアルコール水溶液が大気圧下においては、水の沸点である100℃付近まで加熱しても溶解しにくいのに対して、オートクレーブを用いることにより高温高圧とすれば容易に溶解させることが可能となるためであり、かつまたポリビニルアルコールに他の水溶性高分子をブレンドする際、両者の相互拡散を容易とし、強固な高分子間相互作用による高分子間コンプレックスを形成させ、このコンプレックスに架橋点の役割を果たせるためである。これらの作用の相乗効果により強固なゴム状高含水高分子ブレンドヒドロゲルが形成されるものと思われる。

このようにして得られる強固なゴム状高含水高分子ブレンドヒドロゲルは、ゲル状のまま切断し、

0,000である。該ポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との重量比は、85:15~60:40、好ましくは80:20~70:30である。すなわち、該重量比の範囲外ではゴム状高含水高分子ブレンドヒドロゲルの収率が低くなるからである。これらのポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との混合物は水溶液として用いられるが、その濃度は8~40重量%、好ましくは10~35重量%である。

本発明においてポリビニルアルコール水溶液の濃度を高くする理由は、ポリビニルアルコールと水との混合比を、存在する水の大半が結合水となるようにし、これにより高分子間の架橋密度を増加させるためである。この結果、非晶ゴム化が促進されることが期待される。

本発明による高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造は、次の方法により行なわれる。すなわち、ポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との所定濃度の混合水溶液を作り、ついで該混合水溶液をオートクレーブに入れ、水蒸気の存在下の1.

各種形状に加工することも可能であるが、いったん乾燥したのち、各種形状に切削して加工することもできる。乾燥後に加工したものは、水に浸すことにより再び強固なゴム状高含水ヒドロゲルに戻すことができる。また、オートクレーブから取出す際に、急冷することにより透明度の高いゴム状高含水ヒドロゲルを製造することも可能である。さらには、得られたヒドロゲルの酸素透過性が極めて良好であることも特性として挙げられる。

(実施例)

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、下記実施例において、収率および含水率は、それぞれつぎの定義による。

$$\text{収率}(\%) = \frac{\text{収集物の乾燥重量} \times 100}{\text{混合時の全乾燥重量}}$$

$$\text{含水率}(\%) = \frac{\text{ヒドロゲル} - \text{乾燥後のゲル}}{\text{ヒドロゲル}} \times 100$$

また、弾性率は、東洋ポールドウィン社製のT

ENSILON II-20型を用い、20mm/minで試料を引張り、ひずみ/強度曲線の初期勾配から求めたものである。

実施例1

重合度が1,200でかつケン化度が98.5%のポリビニルアルコールと、水とを20重量%となるようにビーカーにとり、これを溶解させるために、水を1/4程度入れたオートクレーブ中に冠水しないように置き、5気圧、105°Cで密封下で1時間保持し、20重量%のポリビニルアルコール水溶液を得た。又、平均分子量が3000のポリエチレングリコールと水とを20重量%となるようにビーカーにとり、室温でマグネチックスターラーにて30分攪拌し、20重量%のポリエチレングリコール水溶液を得た。このようにして得たポリビニルアルコールとポリエチレングリコールの20重量%水溶液を各種重量分率となるように1つのビーカーにとり、このビーカーを水を4分の1程度入れたオートクレーブ中に冠水しないように置き、密封した。ついで、このオート

クレーブをヒータにかけ、2気圧の圧力および120°Cの温度で1時間保持したのち、内容物を取出した。この内容物から上層の液体を除き、得られた凝集物をメタノール中で1週間放置し、その後水中で1週間以上放置したところ、強烈なゴム状高含水高分子ブレンドヒドロゲルが得られた。このヒドロゲルの乾燥物の赤外線吸収スペクトルのチャートは、第1図のとおりであった。このヒドロゲルの収率、弾性率および含水率とポリエチレングリコールの重量分率との関係を第1表に示す。

第1表

ポリエチレン グリコールの 重量分率	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
収率 (重量%)	10	68	70	62	59	40
弾性率 (g/mm ²)	34	35	36	38	40	52
含水率 (重量%)	77	76	76	72	70	68

実施例2

重合度が1,200でかつケン化度が98.5

%のポリビニルアルコールと、水とを30重量%となるようにビーカーにとり、これを溶解させるために、水を1/4程度入れたオートクレーブ中に冠水しないように置き、5気圧、105°Cで密封下で1時間保持し、30重量%のポリビニルアルコール水溶液を得た。又、平均分子量が3000のポリエチレングリコールと水とを30重量%となるようにビーカーにとり、室温でマグネチックスターラーにて30分攪拌し、30重量%のポリエチレングリコール水溶液を得た。このようにして得たポリビニルアルコールとポリエチレングリコールの30重量%水溶液を各種重量分率となるように1つのビーカーにとり、このビーカーを水を4分の1程度入れたオートクレーブ中に冠水しないように置き、密封した。ついで、このオートクレーブをヒータにかけ、2気圧の圧力および120°Cの温度で1時間保持したのち、内容物を取出した。この内容物から上層の液体を除き、得られた凝縮物をメタノール中で1週間放置し、その後水中で1週間以上放置したところ、強烈なゴム

状高分子ブレンドヒドロゲルが得られた。このヒドロゲルの収率、弾性率および含水率とポリエチレングリコールの重量分率との関係を第2表に示す。

第2表

ポリエチレン グリコールの 重量分率	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
収率 (重量%)	93	95	87	78	54	34
弾性率 (g/mm ²)	38	40	42	46	50	53
含水率 (重量%)	55	54	54	52	53	50

実施例3

重合度が1,200でかつケン化度が98.5%のポリビニルアルコールの12.5重量%水溶液と、重量平均分子量が4,800のポリレーグルタミン酸ナトリウムの12.5重量%水溶液とを、室温、大気圧下で予め用意し、両者をビーカー中に混合することによりポリレーグルタミン酸ナトリウムの各種重量分率の溶液を作成した。ついで、このビーカーを水を4分の1程度入れたオート

レーブ中に冠水しないように置き、密封した。ついで、このオートクレーブをヒーターにかけ、2気圧の圧力および120℃の温度で1時間保持したのち、内容物を取出した。この内容物から上層の液体を除き、得られた凝縮物をメタノール中で1週間放置し、その後水中で1週間以上放置したところ、強韌なゴム状高含水高分子ブレンドヒドロゲルが得られた。このヒドロゲルの乾燥物の赤外線吸収スペクトルのチャートは、第2図のとおりであった。このヒドロゲルの収率、弾性率および含水率とポリL-グルタミン酸ナトリウムの重量分率との関係を第3表に示す。

第3表

ポリエチレン グリコールの 重量分率					
収率 (重量%)	0.15	0.2	0.3	0.5	0.7
弾性率 (g/mm ²)	68	62	42	24	15
含水率 (重量%)	28	30	3.4	37	40
(発明の効果)	83	83	81	80	78

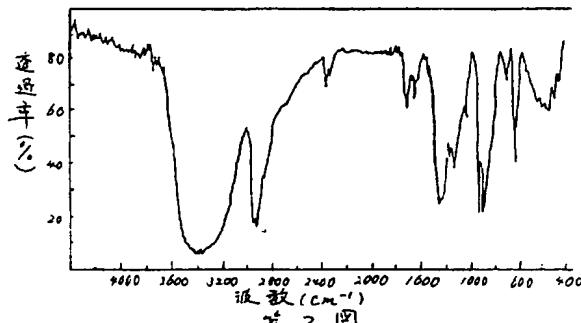
以上述べたように、本発明は500~4,000の重合度および90%以上のケン化度を有する $\text{--CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ の繰り返し単位を主として有す

るポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の存在下に1.2~5.0気圧の圧力で105~150℃の温度に保持することにより得られる強韌なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルおよびその製造方法であるから、光透過度および酸素透過度が高く、しかも弾性率が高いので、人工皮膚用薄膜として用いた場合、脱水防止および酸素透過性の点から極めて有用であり、またソフトコンタクトレンズとしても有用である。さらに、結合組織はブロック状として人工関節等への利用にも有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明によるヒドロゲルの赤外線吸収スペクトルチャートである。

第1図



第2図

